

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245228

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 1 G	23/053	C 0 1 G 23/053
A 6 1 K	7/42	A 6 1 K 7/42
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K 3/22
	7/08	7/08
	9/02	9/02
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 9 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-61840	(71) 出願人 000109255 チタン工業株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の25
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月28日	(72) 発明者 上西 利明 山口県宇部市大字小串1978-25 チタン工業株式会社内
		(72) 発明者 山崎 貴規 山口県宇部市大字小串1978-25 チタン工業株式会社内
		(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54) 【発明の名称】 扇状又は盤状酸化チタン及びその製造方法、並びにその用途

(57) 【要約】

【課題】 従来の紫外線防御用酸化チタンに比べUV-A領域の紫外線防御効果が高く、分散媒体中に容易に一次粒子まで分散するUV-Aの遮蔽効果が高く、かつ透明性を有する高分散性の酸化チタンを製造する。

【解決手段】 硫酸チタニル溶液又は四塩化チタン溶液をアルカリ中和して得られるオルソチタン酸に塩酸を添加して、TiO<sub>2</sub> 濃度80～140 g/L、塩酸濃度90～150 g/Lに調整し、温度25～60℃において合成反応を行うことにより、針状粒子が集合及び／又は結合して扇状の形状をなした酸化チタンを得る。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 針状粒子が集合及び／又は結合したものであり、その辺が $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、厚さ方向が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、並びに比表面積が $90 \sim 180 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする扇状酸化チタン。

【請求項2】 請求項1記載の扇状酸化チタンを、 $90^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成したことからなる、その辺が $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、厚さ方向が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、並びに比表面積が $20 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする盤状酸化チタン。

【請求項3】 請求項1記載の扇状酸化チタン又は請求項2記載の盤状酸化チタンの粒子表面を、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム及び錫のうちの一種又は二種以上を含む層で被覆したことを特徴とする、扇状又は盤状酸化チタン。

【請求項4】 硫酸チタニル溶液又は四塩化チタン溶液をアルカリ中和して得られるオルソチタン酸に塩酸を添加して、 $\text{TiO}_2$ 濃度 $80 \sim 140 \text{g/L}$ 、塩酸濃度 $90 \sim 150 \text{g/L}$ に調整し、温度 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ において合成反応を行うことを特徴とする請求項1記載の扇状酸化チタンの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の製造方法によって得られた請求項1記載の扇状酸化チタンを $900^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成することを特徴とする請求項2記載の盤状酸化チタンの製造方法。

【請求項6】 請求項4又は請求項5記載の製造方法で得られた酸化チタンをスラリーとし、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム及び錫の各水溶性塩の一種又は二種以上を添加し、中和して該元素の含水酸化物又は酸化物を酸化チタンの粒子表面に被覆させることを特徴とする、請求項3記載の扇状又は盤状酸化チタンの製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至請求項3記載の扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

【請求項8】 請求項1乃至請求項3記載の扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする紫外線防止塗料。

【請求項9】 請求項1乃至請求項3記載の扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする紫外線防止プラスチック組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定形状の酸化チタンとその製造方法に関し、更に詳しくは、扇状又は盤状の形状を有し、高い紫外線遮蔽効果（特にUV-A遮蔽効果）と高い分散性及び透明性を有することにより、日焼け止め化粧品、紫外線防止塗料、プラスチック等の紫外線防止剤として有用な酸化チタンとその製造方法に関する。

2

## 【0002】

【従来の技術】従来より、日焼け止め化粧品、紫外線防止塗料、プラスチック等においては、紫外線防止効果を高める目的で、一次粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微粒子酸化チタン粉末が汎用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタンは超微粒子であるため凝集を起こし易く、一次粒子まで均一に分散するためには多大な労力を必要とし、場合によってはいくら分散しても一次粒子まで分散することは不可能なものであった。

【0004】又、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタンを含有する化粧料は、UV-B領域（ $320 \sim 380 \text{nm}$ ）の紫外線防止には効果はあるものの、UV-A（ $280 \sim 320 \text{nm}$ ）領域の紫外線の防止にはほとんど効果のないものであり、このため、UV-A領域の紫外線を防止することを目的に配合量を増加させると、ザラツキ、のびの悪さ等の使用感触の面で問題があった。

【0005】このように $0.1 \mu\text{m}$ 以下の酸化チタンを紫外線、特にUV-A遮蔽用に使用することには多くの問題があるため、UV-Aの遮蔽効果が高く、かつ透明性を有する高分散性の酸化チタンの出現が強く要望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い紫外線遮蔽効果（特にUV-A遮蔽効果）と高い分散性及び透明性を有することにより、日焼け止め化粧品、紫外線防止塗料、プラスチック等の紫外線防止剤として有用な酸化チタンを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の点に注目し、鋭意研究を行った結果、硫酸チタニル溶液又は四塩化チタン溶液をアルカリで中和して得られるオルソチタン酸を塩酸で処理してルチル型酸化チタンとする場合に、特定条件下で生成したルチル型酸化チタンは、従来の酸化チタン粒子とは異なる特異な形状をしており、これらの粒子を化粧品、塗料、プラスチックなどに分散した場合、容易に一次粒子まで分散し、又、これらの粒子を含有する化粧品、塗料、プラスチックなどは、透明性が良好で、紫外線、特にUV-A領域における防止効果が高いことの知見を得、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の扇状酸化チタンは、針状粒子が集合及び／又は結合したものであり、その辺が $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、厚さ方向が $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、並びに比表面積が $90 \sim 180 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

【0009】前記の扇状酸化チタンは、硫酸チタニル溶液又は四塩化チタン溶液をアルカリ中和して得られるオルソチタン酸に塩酸を添加して、 $\text{TiO}_2$ 濃度 $80 \sim 140 \text{g/L}$ 、塩酸濃度 $90 \sim 150 \text{g/L}$ に調整し、温

(3)

3

度25～60℃において合成反応を行うことにより得られる。

【0010】又、本発明の盤状酸化チタンは、前記扇状酸化チタンを、900℃以下の温度で焼成したことからなる、その辺が0.05～0.2μm、厚さ方向が0.02～0.1μm、並びに比表面積が20～150m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする。

【0011】前記の盤状酸化チタンは、前記の製造方法によって得られた扇状酸化チタンを900℃以下の温度で焼成することにより得られるものである。

【0012】又、本発明の扇状又は盤状酸化チタンは、前記扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンの粒子表面を、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム及び錫のうちの一種又は二種以上を含む層で被覆したことを特徴とする。

【0013】前記の扇状又は盤状酸化チタンは、前記の製造方法で得られた酸化チタンをスラリーとし、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム及び錫の各水溶性塩の一種又は二種以上を添加し、中和して該元素の含水酸化物又は酸化物を酸化チタンの粒子表面に被覆させることにより得られる。

【0014】本発明の日焼け止め化粧料は、前述した扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする。

【0015】本発明の紫外線防止塗料は、前述した扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする。

【0016】本発明の紫外線防止プラスチック組成物は、前述した扇状酸化チタン又は盤状酸化チタンを含有することを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の扇状酸化チタンは、その辺が0.05～0.2μm、特に0.08～0.15μm、厚さ方向が0.02～0.1μm、特に0.03～0.06μm並びに比表面積が90～180m<sup>2</sup>/g、特に95～130m<sup>2</sup>/gであるものが望ましい。これらの数値範囲に限定したのは、当該限定範囲より辺及び厚さが小さくなりかつ比表面積が大きくなると高波長の紫外線の遮蔽効果が小さくなり、また、前記限定範囲より辺及び厚さが大きくなりかつ比表面積が小さくなると透明性が悪くなるためである。

【0018】本発明の扇状酸化チタンは、硫酸チタニル溶液又は四塩化チタン溶液をアルカリ中和して得られるオルソチタン酸に塩酸を添加してTiO<sub>2</sub>濃度80～140g/L、好ましくは90～110g/L、塩酸濃度90～150g/L、好ましくは105～135g/Lに調整し、温度25～60℃、好ましくは30～55℃において合成反応を行うことにより得られる。

【0019】前記硫酸チタニル又は四塩化チタン溶液は、酸化チタンの着色を防止する点から、鉄分を含まな

4

い方が好ましい。また、前記アルカリ中和は室温で行うことができる。また、熟成時のTiO<sub>2</sub>濃度が80g/Lより薄い場合は粒子の成長が不十分になり、従来より紫外線防止粉体として使用されている、針状乃至は棒状の粒子になり好ましくない。また、熟成時のTiO<sub>2</sub>濃度は高い方が好ましいが、微粒子のオルソチタン酸を使用するため140g/Lを超えて濃縮する場合には特別の装置が必要になり、コスト高になる。塩酸濃度が90g/Lより薄い場合は針状乃至は棒状粒子になり好ましくない。又、150g/Lを超えるとアナターゼ型酸化チタンが生成し、好ましくない。熟成温度が25℃より低い場合はルチル型酸化チタンの生成反応が進み難くなり、反応完了まで長時間を要し好ましくない。又、60℃を超えると所望のものが得られず、好ましくない。

【0020】又、本発明の盤状酸化チタンは、その辺が0.05～0.2μm、特に0.08～0.15μm、厚さ方向が0.02～0.1μm、特に0.03～0.06μm、並びに比表面積が20～150m<sup>2</sup>/g、特に30～80m<sup>2</sup>/gであるものも望ましい。これらの数値範囲に限定したのは、当該限定範囲より辺及び厚さが小さくなりかつ比表面積が大きくなると高波長の紫外線の遮蔽効果が小さくなり、また、前記限定範囲より辺及び厚さが大きくなりかつ比表面積が小さくなると透明性が悪くなるためである。

【0021】本発明の盤状酸化チタンは、前記条件で得られた扇状酸化チタンを900℃以下の温度で焼成することにより得られる。900℃以下としたのは、900℃を超える温度で焼成した場合は、粒子間の焼結が起こり分散性及び透明性が悪くなるので好ましくないためである。

【0022】前記方法で得られた扇状酸化チタン及び盤状酸化チタンには分散媒体における分散安定性及びに耐久性の向上のため、その粒子表面に、アルミニウム、珪素、チタニウム、ジルコニウム及び錫等の金属の含水酸化物又は酸化物を被覆することができるが、これに用いられる前記金属塩は何ら使用制限はない。更に、前記金属の含水酸化物又は酸化物が被覆された後、シリコンオイル、各種カップリング剤や脂肪酸化合物を処理すれば一層分散性の良いものになる。

【0023】又、肌色系日焼け止め化粧品においては、色分かれ、色ムラ現象や白浮き現象、さらには青味感等を抑制するため、粒子表面に含水酸化鉄を被覆した後、焼成し二酸化チタンの結晶内部に固溶させた鉄含有酸化チタンが使用されているが、本発明の扇状酸化チタン及び盤状酸化チタンはこの原体としても適している。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下に挙げる例は単に例示のために記すものであり、発明の範囲がこれによって制限されるものではない。

(4)

5

## 実施例1

160 g/Lの炭酸ナトリウム溶液中に四塩化チタン溶液を、液温が25℃を越えないようにゆっくりと滴下し、pHが10になった時四塩化チタンの滴下を止めた。

【0025】この中和で得られたオルソチタン酸の白色沈殿をろ過し、十分洗浄した。

【0026】洗浄したオルソチタン酸ケーキを希塩酸によりリパルプした後、濃塩酸を添加してTiO<sub>2</sub>濃度90 g/L、塩酸濃度108 g/Lに調整した。

【0027】次に、攪拌しながら加温し30℃に液温を合わせ、30℃を保ちながら1昼夜放置し、ルチル型酸化チタンを合成した。

【0028】次いで、得られたルチル型酸化チタン含有水懸濁液にアルミン酸ナトリウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として6%攪拌しながらゆっくりと添加し、1時間攪拌を行ってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の処理を行った。その後、400 g/Lの水酸化ナトリウムを添加しpHを6.5に調整し、ろ過、洗浄、乾燥してルチル型酸化チタンを得た。

【0029】この時得られたルチル型酸化チタンは辺が0.09~0.15 μm、厚さが0.02~0.05 μmで、比表面積が166 m<sup>2</sup>/gの扇状酸化チタンであった。

## 実施例2

160 g/Lの炭酸ナトリウム溶液中に硫酸法で加水分解して得られたメタチタン酸を熱濃硫酸により蒸解した硫酸チタニル溶液を、液温が25℃を越えないようにゆっくりと滴下し、pHが10になった時硫酸チタニルの滴下を止めた。

【0030】この中和で得られたオルソチタン酸の白色沈殿をろ過し、十分洗浄した。

【0031】洗浄したオルソチタン酸ケーキを希塩酸によりリパルプした後、濃塩酸を添加してTiO<sub>2</sub>濃度100 g/L、塩酸濃度120 g/Lに調整した。

【0032】次に、攪拌しながら加温し50℃に液温を合わせ、50℃を保ちながら12時間放置し、ルチル型酸化チタンを合成した。

【0033】次いで、得られたルチル型酸化チタン含有水懸濁液にアルミン酸ナトリウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として6%攪拌しながらゆっくりと添加し、1時間攪拌を行ってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の処理を行った。その後、400 g/Lの水酸化ナトリウムを添加しpHを6.5に調整し、ろ過、洗浄、乾燥してルチル型酸化チタンを得た。

【0034】この時得られたルチル型酸化チタンは辺が0.1~0.2 μm、厚さが0.02~0.1 μmで、比表面積が127 m<sup>2</sup>/gの扇状酸化チタンであった。この酸化チタンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図1に示す。

## 比較例1

実施例1において塩酸濃度160 g/L、液温40℃に

6

調整してルチル型酸化チタンの合成反応を行った。

【0035】この時得られた酸化チタンにはアナターゼ型酸化チタンが含有されていた。

## 比較例2

実施例2においてルチル型酸化チタンの合成反応を沸点で行った。

【0036】この時得られたルチル型酸化チタンは長軸径が0.03~0.12 μm、短軸径が0.01~0.02 μmで、比表面積134 m<sup>2</sup>/gの棒状酸化チタンであった。この酸化チタンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図2に示す。

## 実施例3

実施例2で得られた扇状酸化チタンをマッフル炉により700℃で30分間焼成した。

【0037】この時得られたルチル型酸化チタンは径0.1~0.2 μm、厚さが0.02~0.1 μmで比表面積28 m<sup>2</sup>/gの盤状酸化チタンであった。この酸化チタンの粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図3に示す。

## 試験例

実施例1、実施例2、実施例3及び比較例2で得られたルチル型酸化チタン各0.42 g、アクリル樹脂（アクリディック47-712、大日本インキ化学工業製）7.2 g、メラミン樹脂（スーパーベッカミンL-117、大日本インキ化学工業製）1.5 g、シンナー（トルエン/酢酸ブチル/S-100=3/5/2）10.5 g、0.8 mmジルコンビーズ100 gを150 mlの栓付きガラス瓶にいてペイントコンディショナーにて60分間分散してミルベースを作成した。

【0038】各ミルベースにアクリル樹脂14.4 g及びメラミン樹脂3.0 gを追加しペイントコンディショナーで10分間混合した後、石英ガラス上に2 milのドクターブレードで塗布した。

【0039】塗布塗膜について120℃で10分間焼き付け後、分光光度計にて300~800 nmの透過光を測定した。

【0040】測定結果を表1に示す。

【表1】

(5)

7

	透過率 (%)		
	UV-B領域 (300nm)	UV-A領域 (350nm)	可視光領域 (550nm)
実施例 1	0	5	69
実施例 2	0	2	56
実施例 3	0	3	52
比較例 2	0	22	79

前記の表より、実施例の酸化チタンは、UV-A領域の紫外線遮蔽効果が比較例のものに比べて優れていること

8

が分かる。

【0041】

【発明の効果】本発明の酸化チタンは透明性を有し、かつ従来の紫外線防御用酸化チタンに比べUV-A領域の紫外線防御効果が高く、分散媒体中に容易に一次粒子まで分散するので、紫外線防御を目的とした日焼け止め化粧品、紫外線防止塗料、プラスチックなどの紫外線防止剤として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例2で得られた本発明の扇状酸化チタンの粒子構造を示す、倍率100,000倍の電子顕微鏡写真である。

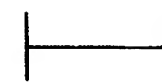
【図2】比較例2で得られた棒状微粒子酸化チタンの粒子構造を示す、倍率100,000倍の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で得られた本発明の盤状酸化チタンの粒子構造を示す、倍率100,000倍の電子顕微鏡写真である。

(6)

【図1】

図面代用写真



0. 2  $\mu$  m

(7)

【図2】

図面代用写真

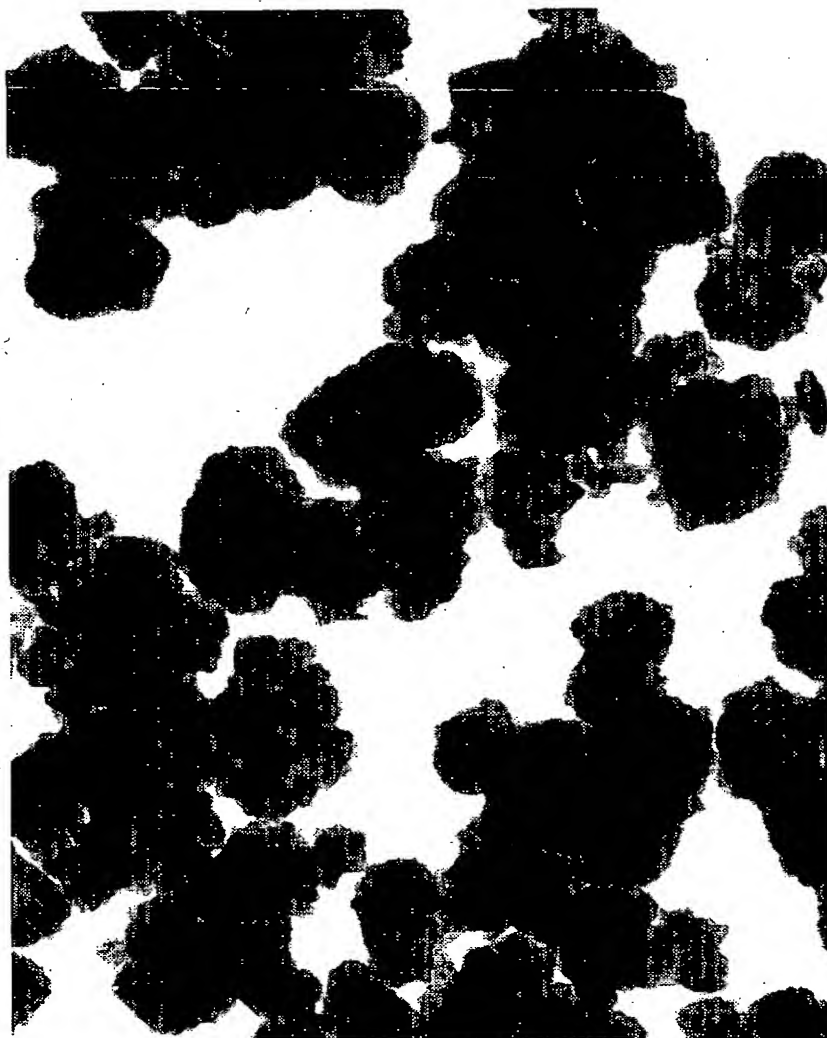


0. 2  $\mu$ m

(8)

【図3】

図面代用写真



0. 2  $\mu$ m

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 8 L 101/00

C 0 9 C 1/36

C 0 9 D 5/32

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 9 C 1/36

C 0 9 D 5/32



(9)

C09K 3/00

104

C09K 3/00

104Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**